







**METHOD FOR PRODUCING ALDEHYDES**

**Patent number:** WO02068371  
**Publication date:** 2002-09-06  
**Inventor:** BOHNEN HANS (DE); HERWIG JUERGEN (DE)  
**Applicant:** CELANESE CHEM EUROPE GMBH (DE); BOHNEN HANS (DE); HERWIG JUERGEN (DE)  
**Classification:**  
- **international:** **B01J31/24; C07C29/16; C07C45/50; B01J31/16; C07C29/00; C07C45/00; (IPC1-7): C07C45/50; B01J31/24; C07C47/02**  
- **europaen:** B01J31/24; C07C29/16; C07C45/50  
**Application number:** WO2002EP01379 20020209  
**Priority number(s):** DE20011008475 20010222

**Also published as:** DE10108475 (A1)**Cited documents:** DE19838742  
 EP0805138  
 EP0188246  
 EP0646563  
 XP000960496**Report a data error here****Abstract of WO02068371**

The invention relates to a two-step hydro formylation method, wherein the first step is carried out in a homogenous manner using a dissolved rhodium complex catalysts and the waste gas is introduced to a second hydro formylation step, wherein the olefinically unsaturated compounds contained in the waste gas are hydro formulated in a homogenous reaction system in the presence of xanthene skeleton based diphosphines.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (1570)**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. September 2002 (06.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/068371 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07C 45/50**,  
47/02, B01J 31/24

[DE/DE]; Grenzstrasse 146, 47441 Moers (DE). HER-  
WIG, Jürgen [DE/DE]; Olle Beek 16, 46569 Hünxe (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/01379

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US, ZA.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. Februar 2002 (09.02.2002)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(30) Angaben zur Priorität:  
101 08 475.7 22. Februar 2001 (22.02.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **CELANESE CHEMICALS EUROPE GMBH**  
[DE/DE]; Lurgiallee 14, 60439 Frankfurt am Main (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BOHNEN, Hans**

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALDEHYDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALDEHYDEN

(57) Abstract: The invention relates to a two-step hydro formylation method, wherein the first step is carried out in a homogenous manner using a dissolved rhodium complex catalysts and the waste gas is introduced to a second hydro formylation step, wherein the olefinically unsaturated compounds contained in the waste gas are hydro formulated in a homogenous reaction system in the presence of xanthene skeleton based diphosphines.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein zweistufiges Hydroformylierungsverfahren, wobei die erste Stufe homogen unter Verwendung gelöster Rhodium-komplekxkatalysatoren durchgeführt wird und das Abgas einer zweiten Hydroformylierungsstufe zugeführt wird, in der die im Abgas enthaltenen olefinisch ungesättigten Verbindungen im homogenen Reaktionssystem in Gegenwart von Diphosphinen auf Basis des Xanthengerüsts hydroformyliert werden.

WO 02/068371 A1

### Verfahren zur Herstellung von Aldehyden

5

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Hydroformylierung olefinisch ungesättigter Verbindungen in unter Nutzung der mit dem Abgas aus  
10 der Hydroformylierungszone entweichenden, nicht umgesetzten Olefine.

Es ist bekannt, Verbindungen, die olefinische Doppelbindungen enthalten, mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Aldehyden umzusetzen (Oxosynthese). Der Prozeß ist nicht auf den Einsatz olefinischer Kohlenwasserstoffe  
15 begrenzt, sondern erstreckt sich auch auf Ausgangsstoffe, die außer der Doppelbindung noch funktionelle Gruppen aufweisen, vorwiegend solche, die unter den Reaktionsbedingungen unverändert bleiben.

Die klassische Oxosynthese arbeitet mit Kobalt als Katalysator. Seine Wirksamkeit beruht auf der Bildung von Kobaltcarbonylverbindungen unter der  
20 Einwirkung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei Drücken oberhalb 20 MPa und Temperaturen von etwa 120°C und mehr auf metallisches Kobalt oder Kobaltverbindungen.

25 Im Laufe der Weiterentwicklung der Oxosynthese wurde Kobalt zunehmend durch Rhodium als Katalysatormetall ersetzt. Rhodium wird als Komplexverbindung eingesetzt, das neben Kohlenmonoxid vorzugsweise Phosphine als Liganden enthält. Rhodium als Metall erlaubt es, bei niedrigen Drücken zu arbeiten, überdies erzielt man höhere Ausbeuten und bevorzugt werden die  
30 für die Weiterverarbeitung wertvolleren unverzweigten Produkte gebildet, wenn man von geradkettigen endständigen Olefinen ausgeht.

Ein derartiges Verfahren ist aus US-A-3,527,809 unter der Bezeichnung Niederdruck-Rhodium-Verfahren bekannt. Eine Verbesserung dieses Prozesses

offenbart die US-A-4,148,830. Nach dieser Verfahrensweise kann die Katalysatorlebensdauer und die Ausbeute an linearen Aldehyden erhöht werden, wenn man als Lösungsmittel für den Katalysator und das im Überschuß vorhandene Phosphin die hochsiedenden Kondensationsprodukte der gebildeten Aldehyde verwendet. Dabei läßt sich die Abscheidung unlöslicher Rhodiumverbindungen vermeiden und der gelöste Katalysator läßt sich über viele Katalysezyklen wiederverwenden, ohne daß man ein Nachlassen in der Aktivität beobachtet. Das aus US-A-4,148,830 bekannte Verfahren wird auch als „Hydroformylierungsverfahren unter Flüssigkeitsrückführung“ bezeichnet.

Aus Gründen der Prozeßökonomie, insbesondere um große Reaktoren oder lange Reaktionszeiten zu vermeiden, führt man die Umsetzung nicht bis zum vollständigen Verbrauch der olefinisch ungesättigten Verbindungen, sondern begnügt sich häufig mit der Umwandlung von lediglich 60 bis 95 % des Ausgangsmaterials zur gewünschten Endverbindung. Im Abgas, das die Hydroformylierungszone verläßt, befinden sich daher neben überschüssigem Kohlenmonoxid und Wasserstoff nicht umgesetztes olefinisches Einsatzmaterial, das nach unterschiedlich ausgestalteten Verfahren in Wertstoffe umgewandelt werden kann.

Die Umsetzung der im Abgas einer ersten Hydroformylierungszone enthaltenen olefinisch ungesättigten Verbindungen in einer nachgeschalteten zweiten Hydroformylierungszone ist aus EP-A1-0 188 246 bekannt. In der ersten Stufe wird unter Rückführung von Flüssigkeit oder Gas Olefin, Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines löslichen Rhodium-Phosphor-Komplekkatalysators, freiem Phosphor-Liganden und höhersiedenden Aldehyd-Kondensationsnebenprodukten umgesetzt. Das Abgas, es enthält Olefin, gegebenenfalls Aldehyd, ferner Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Alkan-Nebenprodukt, wird einem entkoppelten, d.h. von der ersten Stufe separat betriebenen sekundären Rhodium katalysierten Hydroformylierungsverfahren zugeleitet, in dem unter Rückführung von Flüssigkeit oder Gas das Abgas zusammen mit zugesetztem Kohlenmonoxid und Wasserstoff zur Reaktion

gebracht wird. Das bekannte Verfahren gestattet auch die Umsetzung von Olefinen, die als Gemisch end- und innenständiger olefinischer Verbindungen verfügbar sind, wie z. B. ein Gemisch isomerer Butene. In der ersten Reaktionsstufe werden überwiegend die endständigen und in der zweiten Reaktionsstufe die im Abgas enthaltenen innenständigen Olefine zur Reaktion gebracht.

Besondere Bedeutung kommt einer solchen Verfahrensvariante zu, in der die zweite Reaktionsstufe unter solchen Reaktionsbedingungen durchgeführt wird, unter denen die innenständigen Olefine mit hoher Selektivität in die geradkettigen Aldehyde überführt werden. Die Überführung von innenständigen Olefinen in die geradkettigen Aldehyde mit hoher Selektivität ist aus EP-B1-0 213 639 bekannt, in dem man spezielle Diphosphite als Liganden verwendet.

Die breite Verwendung von Diphosphitliganden wird jedoch durch ihre im Vergleich zu konventionellen Phosphinliganden geringere Stabilität und höhere Hydrolyseempfindlichkeit gegenüber Wasser -und Säurespuren eingeschränkt und die während des kontinuierlich betriebenen Hydroformylierungsprozesses gebildeten Phosphonigsäuren beeinträchtigen die Katalysatorlebensdauer und müssen aufwendig aus dem Prozeß entfernt werden, z.B. durch eine Behandlung der Katalysator haltigen Lösung mit einem alkalischen Ionenaustauscher vor ihrer Rückführung in den Hydroformylierungsprozeß.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren erlauben eine hohe Umsetzung der eingesetzten olefinisch ungesättigten Verbindungen zu den Aldehyden. Da jedoch die geradkettigen unverzweigten Aldehyde im allgemeinen bevorzugt sind, besteht ein Bedarf an einem Verfahren zur Hydroformylierung olefinisch ungesättigter Verbindungen mit hohem Umsatz und gleichzeitig hoher Selektivität zu den geradkettigen unverzweigten Aldehyden. Die bekannten Diphosphitliganden ermöglichen zwar die Hydroformylierung innenständiger Olefine zu den geradkettigen Aldehyden mit hoher Se-

lektivität, doch neigen Diphosphitliganden aufgrund ihrer bekannten Hydrolyseempfindlichkeit zur Bildung von Phosphonigsäuren, die sich schädlich auf den Rhodium-Komplekxkatalysator auswirken können und so zu einer Verkürzung der Katalysatorlebensdauer führen können.

5

Es bestand somit die Aufgabe, einen Prozeß zu entwickeln, der es unter ökonomisch vertretbaren Bedingungen erlaubt, olefinische, im Abgas einer Hydroformylierungsreaktion enthaltende Verbindungen, mit hoher Selektivität zu den geradkettigen Carbonylverbindungen umzusetzen, wobei das bereit-

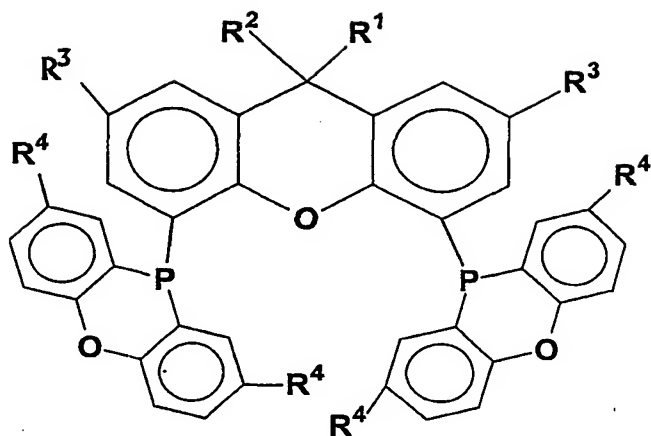
10 zustellende Verfahren eine vorteilhaft lange Katalysatorlebensdauer zeigen soll.

Die Erfindung besteht daher in einem Verfahren zur Hydroformylierung olefinisch ungesättigter Verbindungen, wobei die Reaktion in einer ersten Reaktionsstufe in einem homogenen Reaktionssystem unter Verwendung organischer Phosphor(III)-Verbindungen in komplexer Bindung enthaltender Rhodiumverbindungen als Katalysatoren bei Drücken von 0,2 bis 20,0 MPa erfolgt und Abgas gebildet wird. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß das Abgas der ersten Reaktionsstufe einer zweiten Reaktionsstufe zugeführt wird, in der im

15

20 Abgas vorhandene Mengen der olefinisch ungesättigten Verbindungen in einem homogenen Reaktionssystem in Gegenwart von Komplexverbindungen des Rhodiums und Diphosphinen der allgemeinen Formel (I)

25



(I)

5 in der  $R^1$  und  $R^2$  jeweils gleich oder verschieden ( $C_1$ - $C_{18}$ )-Alkyl-Reste, ( $C_6$ - $C_{14}$ )-Aryl-Reste, ( $C_7$ - $C_{24}$ )-Aralkyl-Reste oder ( $C_7$ - $C_{24}$ )-Alkylaryl-Reste sind,  $R^3$  Wasserstoff oder ein Rest  $-CHR^aR^b$  darstellt, in dem  $R^a$  und  $R^b$  jeweils gleich oder verschieden Wasserstoff, ( $C_1$ - $C_{18}$ )-Alkyl-, ( $C_1$ - $C_8$ )-Alkoxy-Reste, unsubstituierte oder mit ( $C_1$ - $C_{10}$ )-Alkyl- und/oder ( $C_1$ - $C_{10}$ )-Alkoxy-Resten substituier-  
 10 te ( $C_6$ - $C_{14}$ )-Aryl-Reste oder ( $C_7$ - $C_{24}$ )-Aralkyl-Reste sind, und  $R^4$  ( $C_1$ - $C_{10}$ )-Alkyl-Reste, ( $C_6$ - $C_{14}$ )-Aryl-Reste, ( $C_7$ - $C_{24}$ )-Aralkyl-Reste oder ( $C_7$ - $C_{24}$ )-Alkylaryl-Reste darstellen, bei Drücken von 0,2 bis 20 MPa umgesetzt werden.

15 Diese Diphosphine leiten sich von dem Xanthengerüst als Grundkörper und daran gebundenen Oxaphosphinringen ab. Die Diphosphine der allgemeinen Formel I sowie ihr Herstellverfahren ist Gegenstand einer am gleichen Tag eingereichten Patentanmeldung auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird („incorporated by reference“).

20

Unter den Diphosphinen der allgemeinen Formel I sind besonders solche Diphosphine geeignet, bei denen  $R^1$  und  $R^2$  jeweils gleich oder verschieden



(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkyl-Reste, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl-Reste, (C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>)-Aralkyl-Reste oder (C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkylaryl-Reste sind,

R<sup>3</sup> Wasserstoff oder ein Rest -CHR<sup>a</sup>R<sup>b</sup> darstellt, in dem R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> jeweils gleich oder verschieden Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkyl-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy-Reste, unsubstituierte oder mit (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl- und/oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy-Resten substituierte (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl-Reste oder (C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>)-Aralkyl-Reste sind, und R<sup>4</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl-Reste, (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-Aryl-Reste, (C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>)-Aralkyl-Reste oder (C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkylaryl-Reste darstellen.

Der Aryl-Rest ist vorzugsweise jeweils der Phenyl- oder der Naphthyl-Rest, als Aralkyl-Rest verwendet man vorzugsweise den Benzyl-Rest.

Beispielsweise sind R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden und bedeuten Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tertiär Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, n-Hexyl, i-Hexyl, n-Heptyl, i-Heptyl, n-Octyl, i-Octyl, n-Nonyl, i-Nonyl, n-Decyl, i-Decyl, Phenyl, Naphthyl, Toly oder Benzyl.

R<sup>3</sup> steht beispielsweise für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, 3,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, i-Hexyl, n-Heptyl, i-Heptyl, n-Octyl, i-Octyl, n-Nonyl, i-Nonyl, n-Decyl, i-Decyl, Phenyl, Naphthyl, Toly oder Benzyl.

R<sup>4</sup> steht beispielsweise für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tertiär Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, 3,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, i-Hexyl, n-Heptyl, i-Heptyl, n-Octyl, i-Octyl, n-Nonyl, i-Nonyl, n-Decyl, i-Decyl, Phenyl, Naphthyl, Toly oder Benzyl.

Das neue Verfahren stellt sicher, daß der größte Teil der im Abgas, in der ersten Stufe nicht umgesetzten olefinischen Verbindungen zu geradkettigen Aldehyden hydroformyliert wird.

Das Ausgangsmaterial für den Gesamtprozeß ist nicht nur auf olefinisch ungesättigte Verbindungen mit endständigen Doppelbindungen beschränkt. Das erfindungsgemäße Verfahren ist ebenfalls für die Hydroformylierung solcher Ausgangsolefine geeignet, in denen die endständige und innenständige

Doppelbindung in einem Molekül vorliegt oder die als Gemisch aus Olefinen mit end- und innenständigen Doppelbindungen in der Technik verfügbar sind. Ein solches Gemisch ist beispielsweise ein Gemisch isomerer Butene.

- 5 Insbesondere gelingt es mit dem neuen Verfahren, die im Abgas enthaltenen olefinisch ungesättigten Verbindungen mit innenständigen Doppelbindungen, die in der ersten Stufe nur in untergeordnetem Maße reagieren, zu linearen Aldehyden umzusetzen. Auf diese Weise lassen sich, bezogen auf den Gesamtprozeß, neben hervorragenden Umsätzen der olefinisch ungesättigten  
10 Verbindungen zu den Carbonylverbindungen auch hohe Selektivitäten zu den gewünschten geradkettigen Carbonylverbindungen erzielen.

Die hohe Effizienz des erfindungsgemäßen Prozesses war nicht vorauszu-  
sehen. Zum einen ist zu beachten, daß die olefinisch ungesättigten Verbindungen im Abgas in beträchtlicher Verdünnung vorliegen und ihre Gehalte je  
15 nach verwendetem Einsatzolefin zwischen 20 bis 65 Gew.-% betragen können. Trotz der geringen Ausgangskonzentration an olefinisch ungesättigten Verbindungen kann die zweite Hydroformylierungsstufe mit einem hohen Umsatz gefahren werden.

20 Überraschenderweise erweisen sich die in der zweiten Hydroformylierungsstufe erfindungsgemäß eingesetzten Diphosphinliganden der allgemeinen Formel (I) als sehr stabil. Daher ist es möglich, den Gesamtprozeß über viele Katalysezyklen ohne einen Aktivitäts- und Selektivitätsrückgang zu fahren.  
25 Ein häufig durchzuführende und aufwendige Katalysatoraufarbeitung nach nur wenigen Katalysezyklen entfällt daher.

Die erste Reaktionsstufe des neuen Verfahrens führt man in einem homogenen Reaktionssystem durch. Der Begriff homogenes Reaktionssystem steht  
30 für eine im wesentlichen aus Lösungsmittel, Katalysator, olefinisch ungesättigter Verbindung und Reaktionsprodukt zusammengesetzte homogene Lösung. Als besonders wirksame Lösungsmittel haben sich die höher siedenden

den Kondensationsverbindungen der herzustellenden Aldehyde, insbesondere die Trimeren der herzustellenden Aldehyde, erwiesen, die als Nebenprodukte bei der Hydroformylierung anfallen, sowie ihre Mischungen mit den herzustellenden Aldehyden, so daß ein weiterer Lösungsmittelzusatz nicht  
5 unbedingt erforderlich ist. In einigen Fällen kann sich jedoch ein Lösungsmittelzusatz als zweckmäßig erweisen. Als Lösungsmittel werden organische Verbindungen eingesetzt, in denen Ausgangsmaterial, Reaktionsprodukt und Katalysatorsystem löslich sind. Beispiele für solche Verbindungen sind aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol und Toluol oder die isomeren Xy-  
10 lole und Mesitylen. Andere gebräuchliche Lösungsmittel sind Paraffinöl, Cyclohexan, n-Hexan, n-Heptan oder n-Octan, Ether, wie Tetrahydrofuran, Ketone oder Texanol® der Firma Eastman. Der Anteil des Lösungsmittels im Reaktionsmedium kann über einen weiten Bereich variiert werden und beträgt üblicherweise zwischen 20 und 90 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 80  
15 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch.

Als Katalysatoren werden Rhodium-Komplexverbindungen verwendet, die organische Phosphor(III)-Verbindungen als Liganden enthalten. Derartige Komplexverbindungen und ihre Herstellung sind bekannt (z.B. aus US-A-3  
20 527 809, US-A-4 148 830, US-A-4 247 486, US-A-4 283 562). Sie können als einheitliche Komplexverbindungen oder auch als Gemisch unterschiedlicher Komplexverbindungen eingesetzt werden. Die Rhodium-Konzentration im Reaktionsmedium erstreckt sich über einen Bereich von etwa 1 bis etwa 1000 Gew.-ppm und beträgt vorzugsweise 10 bis 700 Gew.-ppm. Inbeson-  
25 dere wendet man Rhodium in Konzentrationen von 25 bis 500 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das homogene Reaktionsgemisch an. Als Katalysator kann die stöchiometrisch zusammengesetzte Rhodium-Komplexverbindung Anwendung finden. Es hat sich jedoch als zweckmäßig erwiesen, die Hydroformylierung in Gegenwart eines Katalysatorsystems aus Rhodium-  
30 Phosphor-Komplexverbindung und freiem, d.h. überschüssigen Phosphorliganden durchzuführen, der mit Rhodium keine Komplexverbindung mehr eingeht. Der freie Phosphorligand kann der gleiche sein, wie in der Rhodium-

Komplexverbindung, es können aber auch von diesem verschiedene Liganden eingesetzt werden. Der freie Ligand kann eine einheitliche Verbindung sein oder aus einem Gemisch verschiedener Organophosphorverbindungen bestehen. Beispiele für Rhodium-Phosphor-Komplexverbindungen, die als Katalysatoren Anwendung finden können, sind in US-A-3 527 809 beschrieben. Zu den bevorzugten Liganden in den Rhodium-Komplekkatalysatoren zählen z. B. Triarylphosphine wie Triphenylphosphin, Trialkylphosphine wie Tri(n-octyl)phosphin, Trilaurylphosphin, Tri(cyclohexyl)phosphin, Alkylphenylphosphine, Cycloalkylphenylphosphine und organische Diphosphite. Wegen seiner leichten Zugänglichkeit wird Triphenylphosphin besonders häufig angewandt.

Üblicherweise beträgt in der homogenen Reaktionsmischung das molare Verhältnis von Rhodium zu Phosphor 1 : 1 bis 1 : 1000, jedoch kann der molare Anteil des Phosphors in Form organischer Phosphorverbindungen auch höher sein. Vorzugsweise setzt man Rhodium und organisch gebundenen Phosphor in molaren Verhältnissen von 1 : 3 bis 1 : 500 ein. Bei der Anwendung von Triarylphosphinen haben sich insbesondere Rhodium zu Phosphor-Molverhältnisse von 1 : 50 bis 1 : 300 bewährt. Werden Trialkylphosphine als Liganden eingesetzt, so beträgt das Molverhältnis von Rhodium zu Phosphor bevorzugt 1 : 3 bis 1 : 100.

Die Bedingungen, unter denen die Umsetzung in der ersten Reaktionstufe abläuft, können innerhalb weiter Grenzen varrieren und den individuellen Gegebenheiten angepaßt werden. Sie hängen u.a. vom Einsatzmaterial, vom ausgewählten Katalysatorsystem und vom angestrebten Umsetzungsgrad ab. Üblicherweise führt man die Hydroformylierung der Einsatzstoffe bei Temperaturen von 50 bis 160°C durch. Bevorzugt hält man Temperaturen von 60 bis 150°C und insbesondere von 75 bis 140°C ein. Der Gesamtdruck erstreckt sich über einen Bereich von 0,2 bis 20,0 MPa, vorzugsweise 1 bis 12 MPa und insbesondere 1 bis 7 MPa. Das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid bewegt sich üblicherweise zwischen 1:10 und 10:1,

Mischungen, die Wasserstoff und Kohlenmonoxid im molaren Verhältnis 3:1 bis 1:3, insbesondere etwa 1:1, enthalten, sind besonders geeignet.

Man bildet den Katalysator üblicherweise aus den Komponenten Rhodium  
5 oder Rhodiumverbindung, organische Phosphorverbindung und Synthesegas  
unter den Bedingungen der Hydroformylierungsreaktion im Reaktionsge-  
misch. Es ist aber auch möglich, den Katalysator zunächst zu präformieren  
und ihn anschließend der eigentlichen Hydroformylierungsstufe zuzuführen.  
Die Bedingungen der Präformierung entsprechen dabei im allgemeinen den  
10 Hydroformylierungsbedingungen.

Die Reaktionsbedingungen in der ersten Stufe können so gewählt werden,  
daß gezielt die olefinisch ungesättigten Verbindungen mit endständigen  
Doppelbindungen zur Reaktion gebracht werden. Zweckmäßigerweise wer-  
15 den die Reaktionsbedingungen so eingestellt, daß die Umsetzung mit mög-  
lichst hoher Selektivität zu den geradkettigen Aldehyden erfolgt. Die dabei zu  
erzielenden Selektivitäten zu den geradkettigen Aldehyden werden aber in  
besonderem Maße von dem verwendeten Phosphor haltigen Liganden be-  
einflußt. Selbst, wenn in Einzelfällen in der ersten Stufe auch auf einen mehr  
20 oder weniger großen Teilumsatz hingearbeitet wird, kann man in der ersten  
Stufe in Abhängigkeit von dem verwendeten Phosphinliganden ein Aldehyd-  
gemisch mit einem recht hohen Anteil an verzweigten Aldehyden erhalten.  
Will man gezielt auf ein Aldehydgemisch mit einem hohen Gehalt an gerad-  
kettigen Aldehyden hinarbeiten, sind solche bekannten Phosphitliganden,  
25 beispielsweise Triarylphosphite zu wählen, die bekanntermaßen bevorzugt  
lineare Aldehyde liefern.

Verwendet man als Ausgangsolefin ein Gemisch aus Olefinen mit end- und  
innenständiger Doppelbindung, z. B. ein Gemisch isomerer Butene, so wählt  
30 man zweckmäßigerweise solche Reaktionsbedingungen, unter denen die  
Olefine mit endständiger Doppelbindung bevorzugt umgesetzt werden. Die

nicht reagierten Olefine, überwiegend solche mit innenständiger Doppelbindung, sind daher im Abgas der ersten Reaktionsstufe angereichert.

Das Umsetzungsprodukt der ersten Reaktionsstufe wird vom Katalysator abgetrennt, beispielsweise abdestilliert. Der nach Abtrennung des Aldehyds verbleibende, den Katalysator enthaltende Rückstand wird, gegebenenfalls nach Zusatz von Frischkatalysator und Entnahme eines Teils der im Verlauf der Reaktion gebildeten Aldehyd-Kondensationsprodukte in die Reaktionszone zurückgeführt.

Das aus der ersten Reaktionsstufe entweichende Abgas (Abgasstrom) setzt sich zusammen aus dem Abgas, das dem Reaktor unmittelbar entnommen wird (Reaktorabgas), um eine Anreicherung von Inerten in dem, im Kreis geführten Gasgemisch zu vermeiden und den gasförmigen Anteilen, die bei der Trennung von Katalysator und rohem Reaktionsprodukt, z.B. bei der Destillation des Aldehyds aus dem Reaktionsprodukt, anfallen. (Produktabgas). Der Abgasstrom besteht im wesentlichen aus nicht umgesetzter olefinischer Verbindung, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff und den Hydrierungsprodukten des Olefins. Setzt man olefinisch ungesättigte Verbindungen mit endständigen Doppelbindungen als Ausgangsolefin für den Gesamtprozeß ein, so enthält der Abgasstrom nur noch Restmengen an olefinisch ungesättigter Verbindung, in Abhängigkeit davon, ob ein Teilumsatz oder ein nahezu vollständiger Umsatz in der ersten Stufe angestrebt wird. Enthält das Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren Olefine mit innenständigen Doppelbindungen, so werden diese in der ersten Stufe nur im untergeordneten Maße umgesetzt und diese sind daher im Abgasstrom angereichert.

Der Abgasstrom wird im allgemeinen ohne weitere Zwischenbehandlung, insbesondere ohne Reinigung, jedoch gegebenenfalls nach Zumischen von Wasserstoff allein oder im Gemisch mit Kohlenmonoxid als Einsatzmaterial einer zweiten Hydroformylierungsstufe aufgegeben. In gesonderten Fällen

kann es sich jedoch als zweckmäßig erweisen, den Abgasstrom vor dem Einsatz in die zweite Hydroformylierungsstufe zu reinigen.

Die zweite Hydroformylierungsstufe wird entkoppelt, d.h. unabhängig von der ersten Hydroformylierungsstufe mit einem von der ersten Hydroformylierungsstufe unterschiedlichen Katalysator betrieben. Die Umsetzung der im Abgasstrom vorhandenen Mengen olefinisch ungesättigter Verbindungen erfolgt ebenfalls, wie bei der ersten Reaktionsstufe, in einem homogenen Reaktionsystem mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Als Lösungsmittel kommen solche Lösungsmittel zum Einsatz, die sich auch in der ersten Reaktionsstufe bewährt haben.

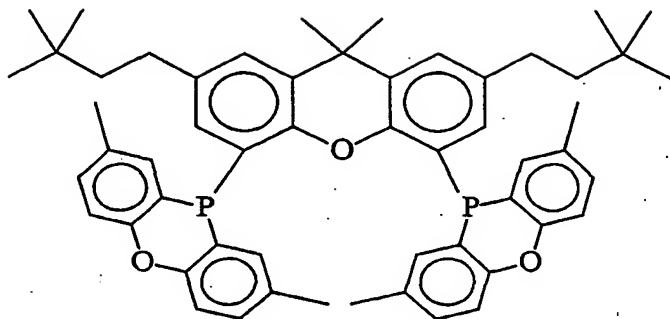
Als Katalysatoren werden Rhodium-Komplex-Verbindungen verwendet, die als Liganden Diphosphine der allgemeinen Formel (I) enthalten.

Unter den Diphosphinen der allgemeinen Formel I sind besonders solche Diphosphine als Liganden geeignet, die zum einen in dem Reaktionsgemisch gut löslich sind, damit es unter Prozeßbedingungen auch über viele Katalysezyklen hinweg zu keinen Ausfällungen des Diphosphins selbst kommt. Zum anderen müssen die Diphosphine und die davon abgeleiteten Rhodium-Komplex-Verbindungen unter den Hydroformylierungsbedingungen eine hohe Langzeitstabilität besitzen und somit eine homogene Reaktionsführung auch über viele Katalysezyklen sicherstellen. Ein Hinweis auf eine hohe Langzeitstabilität ist die gleichbleibende Homogenität der organischen Katalysatorlösung über viele Katalysezyklen, da die Abbauprodukte der Rhodium haltigen Komplexverbindungen und der Liganden im allgemeinen in dem organischen Lösungsmittel nur eine geringe Löslichkeit besitzen und ausfallen.

Insbesondere sind folgende Diphosphine geeignet: 2,7-Bis(3,3-dimethylbutyl)-9,9-dimethyl-4,5-bis(2,7-dimethyl-10-phenoxaphosphino)xanthen (II), 2,7,9-Trimethyl-9-n-nonyl-4,5-bis(2,7-dimethyl-10-phenoxaphos-

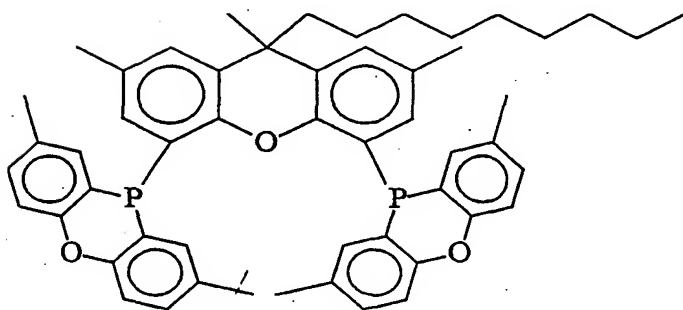
phino)xanthen (III), 2,7-Di-n-decyl-9,9-dimethyl-4,5-bis(2,7-dimethyl-10-phenoxaphosphino)xanthen (IV), 2,7-Di-n-hexyl-9,9-dimethyl-4,5-bis(2,7-dimethyl-10-phenoxaphosphino)xanthen (V), 2,7-(3,3-dimethylbutyl)-9,9-dimethyl-4,5-bis[2,7-di(3,3-dimethylbutyl)-10-phenoxaphosphino]xanthen (VI), 2,7-Dimethyl-9,9-dimethyl-4,5-bis[2,7-di(3,3-dimethylbutyl)-10-phenoxaphosphino]xanthen (VII).





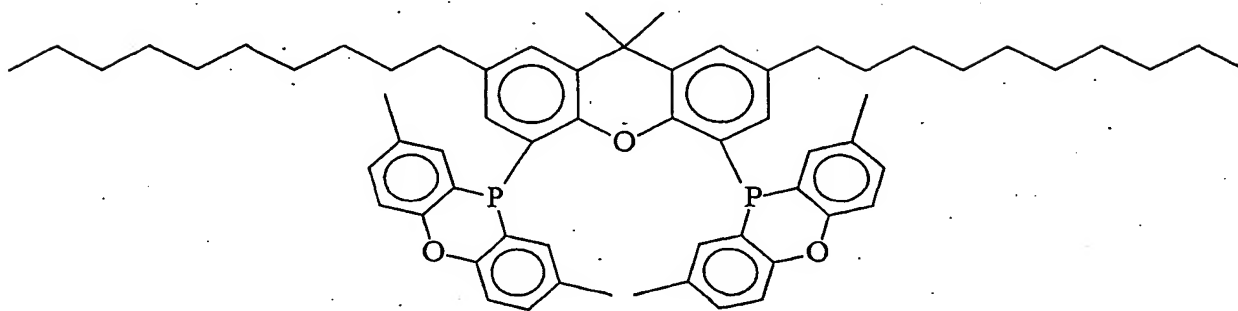
II

5

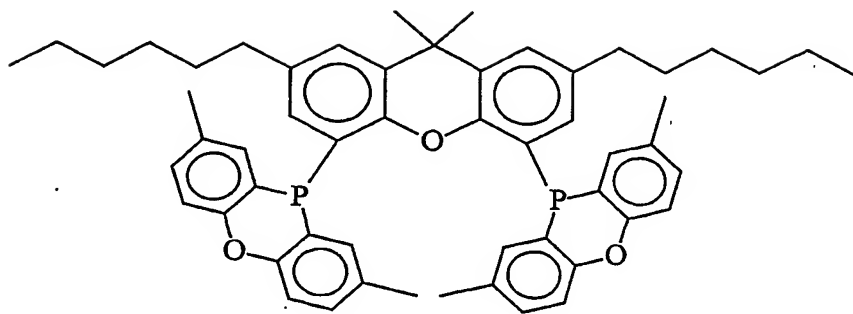


III

10

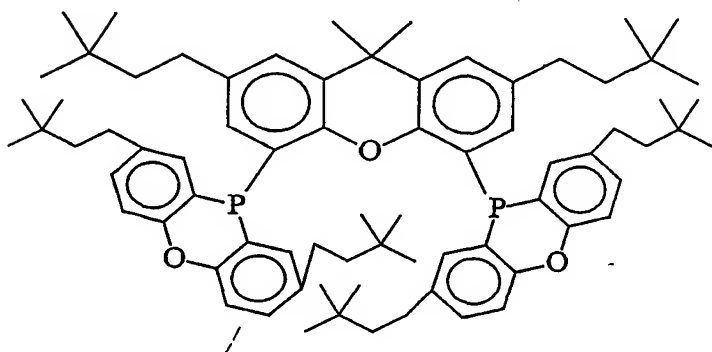


IV

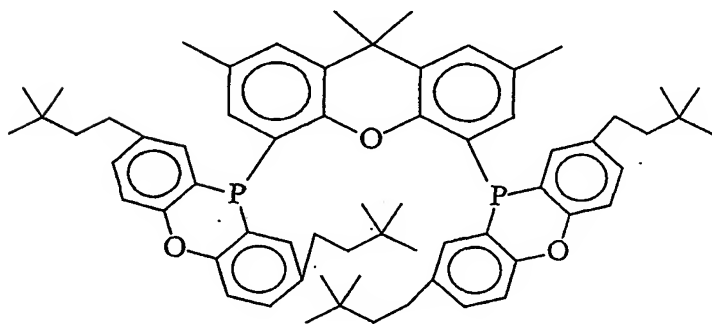


V

5



VI



10

VII

Von besonderer Bedeutung ist die ausreichende Löslichkeit der Diphosphine der allgemeinen Formel I in dem Reaktionsgemisch, die so hoch ist, daß es unter Prozeßbedingungen auch über viele Katalysezyklen hinweg zu keinen  
5 Ausfällungen des Liganden kommt.

Die Löslichkeit der einzelnen Liganden folgt keinen einfach verständlichen Gesetzmäßigkeiten. Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Reste  $R^3$  an den beiden aromatischen Kohlenstoffringen des Xanthen-Gerüsts in  
10 der allgemeinen Formel I einen besonders starken Einfluß auf die Löslichkeit ausüben können, während das Einführen der Substituenten  $R^4$  am Phenoxaphosphin-Rest für sich genommen nur einen sehr geringen Einfluß auf die Löslichkeit zeigt.

15 Der Zuwachs an Kohlenstoff-Atomen ist kein Kriterium, an dem das Löslichkeitsverhalten abgelesen werden kann. Auch läßt sich von der Löslichkeit des Xanthen-Gerüsts ohne Phenoxaphosphin-Substituenten nicht auf das Löslichkeitsverhalten des Liganden mit Phenoxaphosphin-Substituenten schließen.

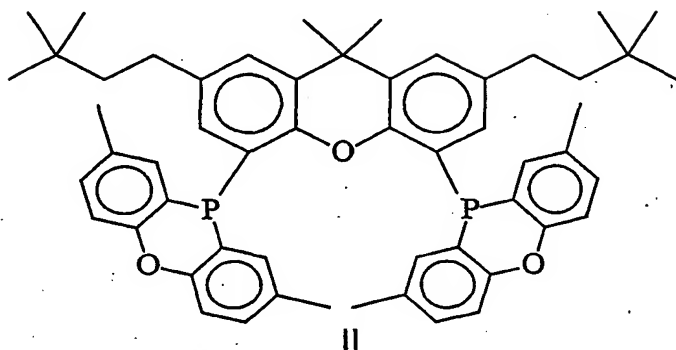
20 Das Löslichkeitsverhalten der Diphosphine der allgemeinen Formel I sowie der für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeigneten Diphosphine (II) bis (VII) wird in der am gleichen Tag eingereichten Patentanmeldung behandelt, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird („incorporated  
25 by reference“).

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß bei der Verwendung der Diphosphine der allgemeinen Formel I und insbesondere der Diphosphine der Formel II bis VII eine für die kontinuierliche Reaktionsführung bei der  
30 Hydroformylierung hinreichende Konzentration an Diphosphin in der Reaktionslösung eingestellt werden kann. Insbesondere weisen die Diphosphine II, IV, V und VI eine ausgezeichnete Löslichkeit in dem Reaktionsgemisch auf.

Die aus Rhodium und Diphosphinen der allgemeinen Formel I erhaltenen  
Komplexverbindungen können als einheitliche Komplexverbindungen oder  
als Gemisch unterschiedlicher Komplexverbindungen eingesetzt werden. Die  
5 Rhodiumkonzentration erstreckt sich über einen Bereich von 1 bis 1000  
Gew.-ppm und beträgt vorzugsweise 50 bis 500 Gew.-ppm. Insbesondere  
wendet man Rhodium in Konzentrationen von 100 bis 300 Gew.-ppm, jeweils  
bezogen auf das homogene Reaktionsgemisch, an. Die Phosphor (III)-Kon-  
zentration in Form der Diphosphine kann aufgrund ihrer Löslichkeit bis zu  
10 einem Wert von 4 mol P(III) je Kilogramm homogene Reaktionslösung einge-  
stellt werden. Üblicherweise bewegt sich der Phosphor(III)-Gehalt in der Re-  
aktionsmischung zwischen 10 bis 400 mmol P(III), vorzugsweise 10-100  
mmol P(III) und insbesondere 10-50 mmol P(III) je Kilogramm Reaktionsge-  
misch.

15 Wie in der ersten Reaktionsstufe kann als Katalysator die stöchiometrisch  
zusammengesetzte Rhodium-Komplexverbindung Anwendung finden. Es hat  
sich jedoch als zweckmäßig erwiesen, die Hydroformylierung in Gegenwart  
eines Katalysatorsystems aus Rhodium-Diphosphin-Komplexverbindungen  
20 und freiem Diphosphin, d.h. überschüssigem Diphosphin durchzuführen, der  
mit Rhodium keine Komplexverbindung mehr eingeht. Das freie Diphosphin  
kann der gleiche sein wie in der Rhodium-Komplexverbindung, es können  
aber auch von diesem verschiedene Diphosphine als Liganden eingesetzt  
werden. Der freie Ligand kann eine einheitliche Verbindung sein oder aus  
25 einem Gemisch verschiedener Diphosphine bestehen. Vorzugsweise ver-  
wendet man je mol Rhodium 1 bis 20 mol Phosphor in Form der Diphos-  
phine, jedoch kann der molare Anteil des Phosphors auch höher sein. Auf-  
grund der guten Löslichkeit der erfindungsgemäß verwendeten Diphosphine  
läßt sich auch ein höheres Molverhältnis von bis zu 80 mol Phosphor je mol  
30 Rhodium einstellen. Zweckmäßigerweise arbeitet man jedoch bei geringeren  
Molverhältnissen von bis zu 20 mol Phosphor je mol Rhodium.

Bei der Verwendung von



5

als Liganden hat sich ein Molverhältnis von Rhodium zu Phosphor von 1:15 bewährt.

10

Der Reaktionsdruck in der zweiten Stufe des Gesamtprozesses liegt im Bereich von 0,2 bis 20,0 MPa. Besonders bewährt hat es sich, Drücke zwischen 1 und 12 MPa und insbesondere zwischen 1 und 5 MPa einzuhalten. Die Zusammensetzung des Synthesegases für die zweite Hydroformylierungsstufe kann über weite Bereiche variieren. Im allgemeinen liegt das molare Verhältnis zwischen Kohlenmonoxid und Wasserstoff zwischen 1:10 und 10:1. Mischungen, die Kohlenmonoxid und Wasserstoff im molaren Verhältnis von 1:2 und 2:1 enthalten, sind besonders geeignet. Insbesondere hat es sich als zweckmäßig erwiesen, Synthesegas mit einem leichten Wasserstoff-Überschuß einzusetzen.

15

20

Die Reaktionstemperaturen in der zweiten Stufe des neuen Prozesses betragen 50 bis 160°C. Temperaturen von 60 bis 150°C und insbesondere 75 bis 140°C werden bevorzugt.

25

Rhodium gelangt entweder als Metall oder als Verbindung zum Einsatz. Im metallischer Form verwendet man es entweder als feinverteilte Partikel oder

in dünner Schicht auf einem Träger, wie Aktivkohle, Calciumcarbonat, Aluminiumsilikat, Tonerde niedergeschlagen. Als Rhodiumverbindungen eignen sich Salze aliphatischer Mono- und Polycarbonsäuren, wie Rhodium-2-ethylhexanoat, Rhodiumacetat, Rhodiumoxalat, Rhodiumpropionat oder Rhodiummalonat. Weiterhin können Rhodiumsalze anorganischer Wasserstoff- und Sauerstoffsäuren, wie Rhodiumnitrat oder Rhodiumsulfat, die verschiedenen Rhodiumoxide oder auch Rhodiumcarbonylverbindungen wie  $\text{Rh}_3(\text{CO})_{12}$  oder  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  oder Komplexverbindungen des Rhodiums, z.B. Cyclopentadienylrhodiumverbindungen oder Rhodiumacetylacetonat, eingesetzt werden. Rhodiumhalogenverbindungen kommen wegen ihres korrosiven Verhaltens der Halogenidionen weniger in Betracht.

Bevorzugt werden Rhodiumoxid und insbesondere Rhodiumacetat und Rhodium-2-ethylhexanoat. Rhodiummetall und die zur Katalysatorherstellung für die zweite Reaktionsstufe geeigneten Rhodiumverbindungen lassen sich ebenfalls für die Katalysatorherstellung in der ersten Reaktionsstufe verwenden.

Man bildet den Katalysator üblicherweise aus den Komponenten Rhodium oder Rhodiumverbindung, dem Diphosphin oder den Diphosphinen der allgemeinen Formel I und Synthesegas unter den Bedingungen der Hydroformylierungsreaktion im Reaktionsgemisch. Es ist aber auch möglich, den Katalysator zunächst zu präformieren und ihn anschließend der eigentlichen Hydroformylierungsstufe zuzuführen. Die Bedingungen der Präformierung entsprechen dabei im allgemeinen den Hydroformylierungsbedingungen.

Nach einer bewährten Ausführungsform führt man den Rohaldehyd der ersten Reaktionsstufe in einer Stripp-Kolonne im Gegenstrom zu frischem Synthesegas. Hierbei wird Wärme vom Aldehyd auf das Synthesegas übertragen und die im Aldehyd gelöste olefinische Verbindung aus dem Rohprodukt ausgetrieben und zusammen mit dem erwärmten Synthesegas erneut der Reaktion zugeleitet.

Die Umsetzung kann sowohl absatzweise als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Das Umsetzungsprodukt der zweiten Reaktionsstufe wird vom Katalysator abdestilliert. Es kann mit dem Produkt der ersten Stufe vereinigt  
5 und weiter verarbeitet, z.B. destilliert, werden. Der nach Abtrennung des Aldehyds verbleibende, den Katalysator enthaltende Destillationsrückstand der zweiten Stufe wird, gegebenenfalls nach Zusatz von Frischkatalysator und Entnahme eines Teils der im Verlauf der Reaktion gebildeten Aldehyd-Kondensationsprodukte, in die zweite Hydroformylierungsstufe zurückgeführt.

10

Die Umsetzung der im Abgasstrom enthaltenen olefinisch ungesättigten Verbindungen in der zweiten Reaktionsstufe in Gegenwart der erfindungsgemäßen Rhodium-Diphosphin-Komplexverbindungen, ergibt die gewünschten linearen Aldehyde mit ausgezeichneter Selektivität. Ferner zeichnet sich das  
15 in der zweiten Hydroformylierungsstufe erfindungsgemäß eingesetzte Katalysatorsystem durch eine hohe Katalysatorstandzeit aus.

Die zweite Stufe wird im allgemeinen bis zu einem Teilumsatz gefahren, um eine hohe Selektivität zu den geradkettigen Aldehyden sicherzustellen und  
20 um eine übermäßige Schädigung von Katalysator und überschüssigem Ligand zu vermeiden.

Über den Gesamtprozeß betrachtet ist es nach dem neuen Verfahren möglich, olefinisch ungesättigte Verbindungen bei hohem Umsatz mit ausgezeichneter Selektivität in die linearen Aldehyde zu überführen.  
25

Durch die Wahl der Reaktionsbedingungen in der ersten und zweiten Stufe, die den Umsatz und die Selektivität z.B. durch die Wahl des organischen Phosphin- oder Phosphitliganden in der ersten Stufe steuern, eröffnet das  
30 neue Verfahren die Möglichkeit, die Anteile an n- und iso-Verbindungen im Reaktionsprodukt über den Gesamtprozeß den jeweiligen Anforderungen anzupassen. Nach einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen

Verfahrens kann das Verhältnis von n- und iso-Verbindung im Gesamtprozeß auch durch den Zusatz von Olefin zum Abgasgemisch beeinflußt werden, das der zweiten Hydroformylierungsstufe zugeführt wird.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf olefinisch ungesättigte Verbindungen beliebiger Struktur angewandt werden. Dementsprechend sind als Ausgangsmaterial geeignet sowohl Olefine mit innenständiger als auch mit endständiger Doppelbindung und ebenso geradkettige wie verzweigte Olefine. Überdies können die Olefine auch noch funktionelle Gruppen enthalten, insbesondere solche, die im Verlauf der Reaktion nicht verändert werden. Auch mehrfach olefinisch ungesättigte Verbindungen kommen als Einsatzstoffe in Betracht, wie z.B. 1,3-Butadien oder 1,3 Pentadien. Auch Gemische aus olefinisch ungesättigten Verbindungen mit end- und innenständigen Doppelbindungen sind geeignet. Besonders das in der Technik verfügbare Gemisch aus Buten-1 und Buten-2, auch als Raffinat II bezeichnet, ein Buten-1 abgereichertes Raffinat II, das man auch als Raffinat III bezeichnet, oder ein Octen-2 und/oder Octen-3 enthaltendes C<sub>8</sub>-Olefinmisch, läßt sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren als Ausgangsverbindung einsetzen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders zur Hydroformylierung olefinisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen geeignet. Geeignete olefinisch ungesättigte Verbindungen sind beispielsweise Buten-2, Gemische enthaltend Buten-2 und Buten-1, Octen-3, Undecen-3, Hexen-2, Hepten-3, dimere Butene, Trimerpropylen, technisch verfügbare Olefinmische wie Dimersol® oder Octol®.
- 25 Die aus der ersten und zweiten Reaktionsstufe anfallenden Aldehydgemische werden abgetrennt und vereinigt, gegebenenfalls gereinigt, und weiterverarbeitet. Abhängig von den sich anschließenden Prozessen ist es auch möglich, das Rohaldehydgemisch direkt, d.h. ohne zusätzlichen Reinigungsschritt, weiter umzusetzen.
- 30



Eine weitere Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäuren, Alkohole oder Amine aus olefinisch ungesättigten Verbindungen, wobei die olefinisch ungesättigten Verbindungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hydroformyliert und die so erhaltenen Aldehyde auf an sich bekannte Weise zu Carbonsäuren oxidiert, zu Alkoholen reduziert oder zu Aminen reaktiv aminiert werden.

Die Oxidation der erfindungsgemäß aus olefinisch ungesättigten Verbindungen erhaltenen Aldehyde kann auf an sich herkömmliche Weise, beispielsweise durch die Oxidation der Aldehyde mit Luftsauerstoff oder Sauerstoff gemäß den Verfahren, wie z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Vol. A5, S.239, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1986 dargestellt sind, erfolgen.

Die katalytische Hydrierung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus olefinisch ungesättigten Verbindungen erhaltenen Aldehyde zu Alkoholen kann auf an sich bekannte Weise, beispielsweise nach den Verfahren von Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Vol. A1, S.279, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985 oder G.H. Ludwig, Hydrocarbon Processing, März 1993, S.67, durchgeführt werden.

Die reduktive Aminierung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus olefinisch ungesättigten Verbindungen erhaltenen Aldehyde kann auf an sich bekannte Weise, beispielsweise nach dem aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Vol. A2, S1, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985 durchgeführt werden. Als Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Aminen können sowohl Ammoniak, primäre C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Amine oder sekundäre C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Amine eingesetzt werden.

Das neue Verfahren eignet sich insbesondere zur Hydroformylierung von Buten-1 und Buten-2 enthaltenden Gemischen, die als Raffinerienebenprodukte bei der Herstellung von Automobiltreibstoffen und bei der Herstellung

- von Ethylen durch thermische Spaltung höherer Kohlenwasserstoffe  
zwangsweise in erheblichen Mengen anfallen. Man gewinnt sie aus den C<sub>4</sub>-  
Crackschnitten des Pyrolyseproduktes durch Extraktion des Butadiens mit  
einem selektiven Lösungsmittel und anschließende Abtrennung des Isobu-  
tens vorzugsweise durch Umwandlung in Methyl-tert.butylether. Das von  
Butadien befreite Pyrolyseprodukt wird als Raffinat I bezeichnet. Ist darüber  
hinaus noch Isobuten abgetrennt, so spricht man von Raffinat II. Statt das  
Butadien zu extrahieren, kann es auch im C<sub>4</sub>-Crackschnitt partiell zu Butenen  
hydriert werden. Nach Abtrennung des Isobutens erhält man ein Buten-  
1/Buten-2-Gemisch, das nach dem neuen Verfahren mit hoher Selektivität in  
n-Valeraldehyd überführt werden kann. Dabei wird die erste homogene  
Hydroformylierungsstufe unter solchen Bedingungen betrieben, bei denen  
das im Butengemisch enthaltende Buten-1 möglichst weitgehend zu n-  
Valeraldehyd umgesetzt wird während die i-Valeraldehydbildung noch weit-  
gehend unterbleibt. Je nach den gewählten Reaktionsparametern kann der  
Buten-1 Umsatz bis 95% betragen, wobei der nach der ersten Stufe anfal-  
lende Valeraldehyd 90 % und mehr n-Valeraldehyd enthält, während der  
Rest i-Valeraldehyd ist. In der ersten Stufe nicht umgesetztes Olefin, das  
überwiegend aus Buten-2 besteht und das man häufig auch als Raffinat III  
bezeichnet, wird gemäß dem neuen Prozeß in der zweiten Stufe in homoge-  
ner Reaktionsführung umgesetzt. Je nach Reaktionsbedingungen betragen  
die Olefinumsätze bis zu 90 %, wobei das anfallende Aldehydgemisch bis zu  
90 Gew.-% n-Valeraldehyd enthält. Im allgemeinen wird in der zweiten Stufe  
nur ein Teilumsatz an Olefin angestrebt, um eine übermäßige thermische  
Belastung des Reaktionsgutes zu vermeiden und eine verstärkte Bildung von  
i-Valeraldehyd zu unterdrücken. Über den Gesamtprozeß gesehen, beträgt  
der Butenumsatz bis zu 95 % bei Selektivitäten zu n-Valeraldehyd von bis zu  
90%.
- Eine weitere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in  
der Herstellung von C<sub>10</sub>-Carbonsäuren und C<sub>10</sub>-Alkoholen aus einem Buten-

1 und Buten-2 enthaltenden Gemisch, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu C<sub>5</sub>-Aldehyden umgesetzt wird.

Dabei wird zunächst das vereinigte C<sub>5</sub>-Aldehydgemisch der ersten und  
5 zweiten Hydroformylierungsstufe auf konventionellem Wege in Gegenwart basischer Katalysatoren aldolisiert. Eine Vorbehandlung der Aldehyde, z.B. eine spezielle Reinigung, ist nicht erforderlich. Als Katalysatoren finden Alkalicarbonate, oder Alkalihydroxide, insbesondere Verbindungen des Natriums oder Kaliums und Amine, vorzugsweise tertiäre Amine, wie Triethylamin,  
10 Tri-n-propylamin, Tri-n-butylamin, Anwendung. Man arbeitet bei Temperaturen von 60 bis 160°C, insbesondere 80 bis 130°C und bei Normaldruck oder bei bis etwa 1 MPa erhöhtem Druck. Die Reaktionszeit beträgt wenige Minuten bis zu mehreren Stunden und ist insbesondere abhängig von Katalysatortyp und Reaktionstemperatur. Auf Grund seiner höheren Reaktionsgeschwindigkeit aldolisiert vornehmlich n-Valeraldehyd mit sich selbst oder mit  
15 isomeren Valeraldehyden zu Decenal, eine Kondensation von 2-Methylbutanal oder Isoveraldehyd untereinander tritt dagegen völlig in den Hintergrund.

20 Das durch Kondensation erhaltene Aldehydgemisch kann je nach Wahl der Hydrierbedingungen entweder partiell zum Dekanal oder vollständig zum Decylalkohol reduziert werden. Die partielle Hydrierung zum Dekanal und die anschließende Oxidation mit Luft oder Luftsauerstoff zur Dekancarbonsäure erfolgt auf bekannt Weise, beispielsweise analog dem aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage 1975, Band 9, S.144 bekannten  
25 Verfahren zur Herstellung von 2-Ethylhexansäure. Die erhaltene Dekancarbonsäure weist einen hohen Gehalt an 2-Propylheptansäure weiterverarbeiten.

30 Für die vollständige Wasserstoffanlagerung am Decenal zu Decylalkohol arbeitet man in an sich bekannter Weise mit konventionellen Hydrierkatalysatoren, wie z.B. mit Katalysatoren auf Basis von Nickel, Chrom oder Kupfer. Üb-

licherweise liegt die Hydriertemperatur zwischen 100 und 180°C und der Druck zwischen 1 und 10 MPa. Das nach destillativer Reinigung anfallende Decylalkoholgemisch eignet sich aufgrund seines hohen Gehaltes an 2-Propylheptanol vorzüglich als Alkoholkomponente in Phthalsäureestern, die als Weichmacher Verwendung finden. Weichmacher auf Basis des nach dem erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Decylalkoholgemisches zeichnen sich durch hervorragende Kälteeigenschaften aus.

Die Herstellung der Phthalsäure ist beispielsweise aus Ullmann, Encyclopädie der Technischen Chemie, 1979, Bd. 18, Seite 536 ff, bekannt. Zweckmäßig setzt man Phthalsäureanhydrid mit dem Decylalkoholgemisch im Molverhältnis 1:2 in einer Stufe um. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch Katalysatoren und/oder durch Erhöhung der Reaktionstemperatur erhöht werden. Um das Gleichgewicht in Richtung der Esterbildung zu verschieben, ist es erforderlich, das gebildete Wasser aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert, jedoch nicht auf die beschriebenen Ausführungsformen beschränkt.

#### Beispiel 1:

##### 1. Stufe:

Hydroformylierung von Raffinat II mit einer Zusammensetzung aus 8,8 Vol.-% Butanen, 66,2 Vol.-% 1-Buten und 22,2 Vol.-% cis und trans 2-Butenen mit einer homogenen Rhodium/TPP Katalysatorlösung

Einem mit einem Rührer ausgerüsteten 1l Edelstahlautoklav wurden 130g/h Raffinat II der oben genannten Zusammensetzung und 110 NI/h aus gleichen Volumenteilen bestehendes CO/H<sub>2</sub>-Gemisch so zugeleitet, dass 10 NI/h Abgas aus dem Reaktor entnommen werden konnten [NI/h bedeutet dabei 1

Liter Abgas im Normzustand (20°C und 1at) pro Stunde]. Gleichzeitig wurden je Stunde 165 g TPP gelöst in 830g einer Mischung n-Valeraldehyd und 2-Propylheptenal (Gewichtsverhältnis 2:1) und im Kreis durch den Reaktor geführt. 134 ml Rhodium-2-ethylhexanoat in 2-Ethylhexanol wurden im Reaktor vorgelegt. Die Hydroformylierung wurde vollkontinuierlich über 168 Stunden durchgeführt. Die weiteren Reaktionsparameter sowie Umsatz und Selektivitäten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Raffinat-II Hydroformylierung mit einer organischen Rh/TPP-Lösung (1. Stufe)

Versuchsdauer [h]	24	48	72	96	120	144	168
Temperatur [°C]	120	120	120	120	120	120	120
Druck [bar]	21	21	21	21	21	21	21
Rh-Gehalt [mg/kg]	289	290	288	287	287	286	286
P(III) Gehalt [mmol/kg]	259	259	258	258	256	254	251
P(III)/Rh	92	92	92	92	91	91	90
Umsatz [%]*	75	76	76	76	75	73	72
n:i-Verhältnis	66:34	66:34	67:33	67:33	67:33	66:34	66:34

\* Bezogen auf eingesetzte Butene

## 2. Stufe:

Umsetzung des aus der ersten Stufe resultierenden Abgases (nachfolgend als Raffinat III bezeichnet) mit einer Zusammensetzung aus 38,8 Vol.% Butanen, 3,9 Vol.-% 1-Buten und 57 Vol.-% cis und trans 2-Butenen mit 2,7-Bis(3,3-dimethyl-butyl)-9,9-dimethyl-4,5-bis-(2,7-dimethyl-10-phenoxa-phosphino)-xanthen (II) als Diphosphinligand

Einem mit einem Rührer ausgerüsteten 1l Edelstahlautoklav wurden 80g/h Raffinat III der oben genannten Zusammensetzung und 60 NI/h aus gleichen Volumenteilen bestehendes CO/H<sub>2</sub>-Gemisch so zugeleitet, dass 10 NI/h Abgas aus dem Reaktor entnommen werden konnten. Gleichzeitig wurden je Stunde 1000g der Katalysatorlösung im Kreis durch den Reaktor geführt.

Das eingesetzte Rhodium-2-ethylhexanoat sowie 2,7-Bis(3,3-dimethyl-butyl)-9,9-dimethyl-4,5-bis-(2,7-dimethyl-10-phenoxa-phosphino)-xanthen wurden zuvor in 1000g Texanol® der Firma Eastman und 500g Valeraldehyd gelöst und im Reaktor vorgelegt. Die Hydroformylierung wurde ebenfalls vollkontinuierlich über 168 Stunden durchgeführt. Die weiteren Reaktionsparameter sowie Umsatz und Selektivitäten sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Hydroformylierung des Reaktionsabgases der 1. Stufe in Gegenwart des Diphosphins (II) (2.Stufe)

Versuchsdauer [h]	24	48	72	96	120	144	168
Temperatur [°C]	115	115	115	115	115	115	115
Druck [bar]	25	25	25	25	25	25	25
Rh-Gehalt [mg/kg]	202	201	200	199	199	199	198
P(III) Gehalt [mmol/kg]	29	29	27	27	27	27	27
P(III)/Rh	15	15	14	14	14	14	14
Umsatz [%]*	73	72	72	72	72	71	71
n:i-Verhältnis	85:15	86:14	86:14	86:14	85:15	85:15	85:15

\* Bezogen auf eingesetzte Butene

#### Vergleichsbeispiel 1

In der ersten Stufe wurde analog zu der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Beispiels 1 Raffinat II hydroformyliert. Das resultierende Abgas mit einer Zusammensetzung aus 38 Vol.-% Butanen, 3,9 Vol.-% 1-Buten und 57 Vol.-% cis und trans 2-Butenen wurde anschließend in der zweiten Stufe im Batchverfahren unter unmodifizierten Hochdruckbedingungen bei 250 bar und 160°C hydroformyliert. Als Rhodiumquelle diente Rhodium-2-ethylhexanoat, welches als konzentrierte Lösung (Rhodiumgehalt ca. 5000 ppm in 2-Ethylhexanol) dem System zugepumpt wurde. Die Konzentration an Rhodium, bezogen auf das eingesetzte Olefin, betrug 5 ppm. Die Reaktion wurde bis zum vollständigen Umsatz gefahren und das resultierende Aldehydge-

misch destillativ aufgearbeitet. Bei einem Umsatz von 98% resultierte ein C<sub>5</sub>-Aldehydgemisch mit einem n:i Verhältnis von 45:55.

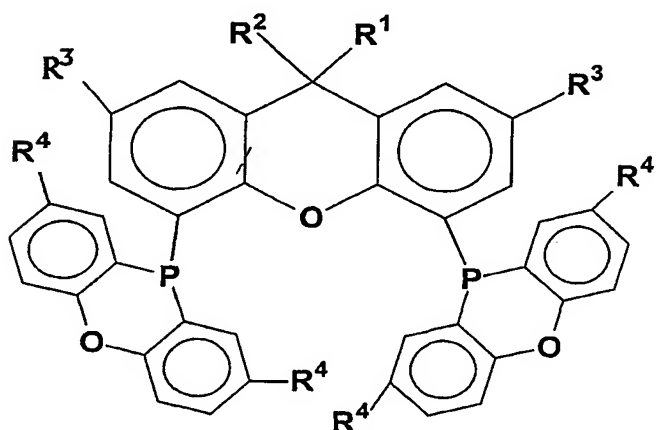
Die Vereinigung der Hydroformylierungsprodukte aus dem Vergleichsbeispiel  
5 1 ergab ein Pentanal-Gemisch mit einem n:i Verhältnis von 76:24.

Wie der Vergleich der Ergebnisse des erfindungsgemäßen Verfahrens mit den Ergebnissen der Vergleichsbeispiele belegt, läßt sich ein Buten-II Gemisch nach der erfindungsgemäßen zweistufigen Fahrweise mit einer wesentlich höheren Selektivität zu den geradkettigen Aldehyden umsetzen als  
10 nach der bekannte Arbeitsweise, bei der man in der zweiten Stufe nach dem bekannten unmodifizierten Verfahren unter Hochdruck arbeitet. Die erfindungsgemäß verwendeten Diphosphine zeichnen sich überdies durch eine hohe Katalysatorstandzeit aus.

15

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Hydroformylierung olefinisch ungesättigter Verbindungen, wobei die Reaktion in einer ersten Reaktionsstufe in einem homogenen Re-  
aktionssystem unter Verwendung organischer Phosphor(III)-Verbindungen in  
komplexer Bindung enthaltender Rhodiumverbindungen als Katalysatoren  
10 bei Drücken von 0,2 bis 20,0 MPa erfolgt und Abgas gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Abgas der ersten Reaktionsstufe einer zweiten Re-  
aktionsstufe zugeführt wird, in der im Abgas vorhandene Mengen der olefi-  
nisch ungesättigten Verbindungen in einem homogenen Reaktionssystem in  
Gegenwart von Komplexverbindungen des Rhodiums und Diphosphinen der  
15 allgemeinen Formel (I)



(I)

20

in der  $R^1$  und  $R^2$  jeweils gleich oder verschieden ( $C_1$ - $C_{18}$ )-Alkyl-Reste, ( $C_6$ - $C_{14}$ )-Aryl-Reste, ( $C_7$ - $C_{24}$ )-Aralkyl-Reste oder ( $C_7$ - $C_{24}$ )-Alkylaryl-Reste sind,



$R^3$  Wasserstoff oder ein Rest  $-CHR^aR^b$  darstellt, in dem  $R^a$  und  $R^b$  jeweils gleich oder verschieden Wasserstoff,  $(C_1-C_{18})$ -Alkyl-,  $(C_1-C_8)$ -Alkoxy-Reste, unsubstituierte oder mit  $(C_1-C_{10})$ -Alkyl- und/oder  $(C_1-C_{10})$ -Alkoxy-Resten substituierte  $(C_6-C_{14})$ -Aryl-Reste oder  $(C_7-C_{24})$ -Aralkyl-Reste sind, und  $R^4$   $(C_1-C_{10})$ -Alkyl-Reste,  $(C_6-C_{14})$ -Aryl-Reste,  $(C_7-C_{24})$ -Aralkyl-Reste oder  $(C_7-C_{24})$ -Alkylaryl-Reste darstellen, bei Drücken von 0,2 bis 20 MPa umgesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I  $R^1$  und  $R^2$  jeweils gleich oder verschieden  $(C_1-C_{12})$ -Alkyl-Reste,  $(C_6-C_{10})$ -Aryl-Reste  $(C_7-C_{10})$ -Aralkyl-Reste oder  $(C_7-C_{10})$ -Alkylaryl-Reste sind,

$R^3$  Wasserstoff oder ein Rest  $-CHR^aR^b$  darstellt, in dem  $R^a$  und  $R^b$  jeweils gleich oder verschieden Wasserstoff,  $(C_1-C_{12})$ -Alkyl-,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy-Reste, unsubstituierte oder mit  $(C_1-C_8)$ -Alkyl- und/oder  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy-Resten substituierte  $(C_6-C_{10})$ -Aryl-Reste oder  $(C_7-C_{10})$ -Aralkyl-Reste sind, und  $R^4$   $(C_1-C_8)$ -Alkyl-Reste,  $(C_6-C_{10})$ -Aryl-Reste,  $(C_7-C_{10})$ -Aralkyl-Reste oder  $(C_7-C_{10})$ -Alkylaryl-Reste darstellen.

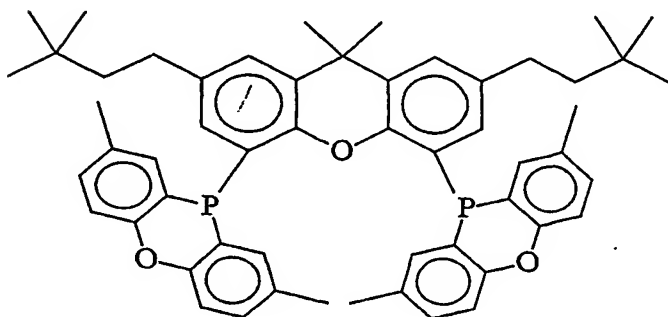
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Aryl-Rest jeweils der Phenyl- oder der Naphthyl-Rest ist und der Aralkyl-Rest der Benzyl-Rest ist.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tertiär Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, n-Hexyl, i-Hexyl, n-Heptyl, i-Heptyl, n-Octyl, i-Octyl, n-Nonyl, i-Nonyl, n-Decyl, i-Decyl, Phenyl, Naphthyl, Toly oder Benzyl bedeuten, daß  $R^3$  für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, 3,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, i-Hexyl, n-Heptyl, i-Heptyl, n-Octyl, i-Octyl, n-Nonyl, i-Nonyl, n-Decyl, i-Decyl, Phenyl, Naphthyl, Toly oder Benzyl steht und daß

R<sup>4</sup> für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tertiär Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, 3,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, i-Hexyl, n-Heptyl, i-Heptyl, n-Octyl, i-Octyl, n-Nonyl, i-Nonyl, n-Decyl, i-Decyl, Phenyl, Naphthyl, TolyI oder Benzyl steht.

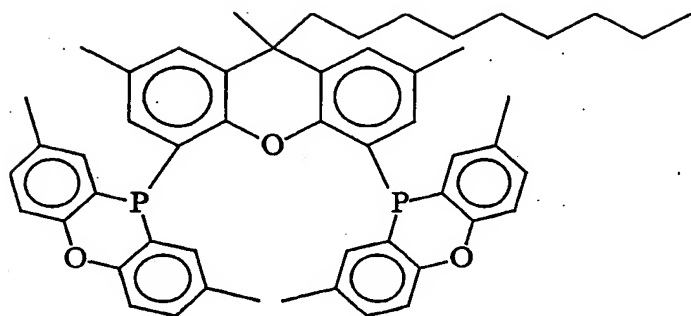
- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet daß man als Diphosphine 2,7-Bis(3,3-dimethylbutyl)-9,9-dimethyl-4,5-bis(2,7-dimethyl-10-phenoxaphosphino)xanthen (II), 2,7,9-Trimethyl-9-n-nonyl-4,5-bis(2,7-dimethyl-10-phenoxaphosphino)xanthen (III), 2,7-Di-n-decyl-9,9-dimethyl-4,5-bis(2,7-dimethyl-10-phenoxaphosphino)xanthen (IV), 2,7-Di-n-hexyl-9,9-dimethyl-4,5-bis(2,7-dimethyl-10-phenoxaphosphino)xanthen (V),  
10 2,7-(3,3-dimethylbutyl)-9,9-dimethyl-4,5-bis[2,7-di(3,3-dimethylbutyl)-10-phenoxaphosphino]xanthen (VI), 2,7-Dimethyl-9,9-dimethyl-4,5-bis[2,7-di(3,3-dimethylbutyl)-10-phenoxaphosphino]xanthen (VII) verwendet.

15

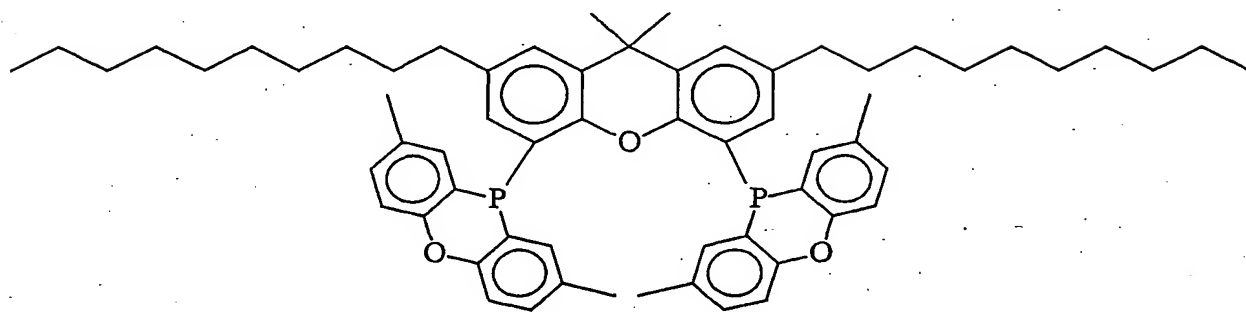


II

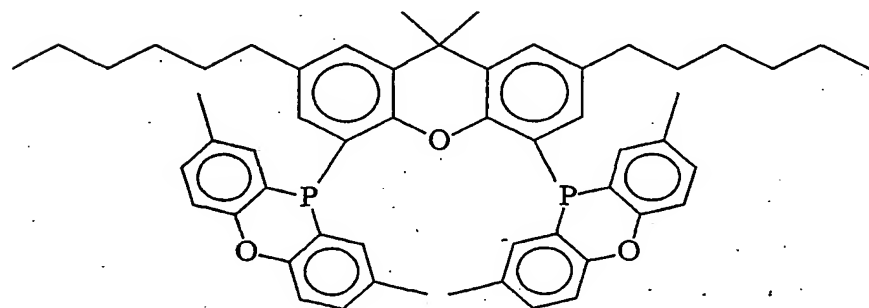
20



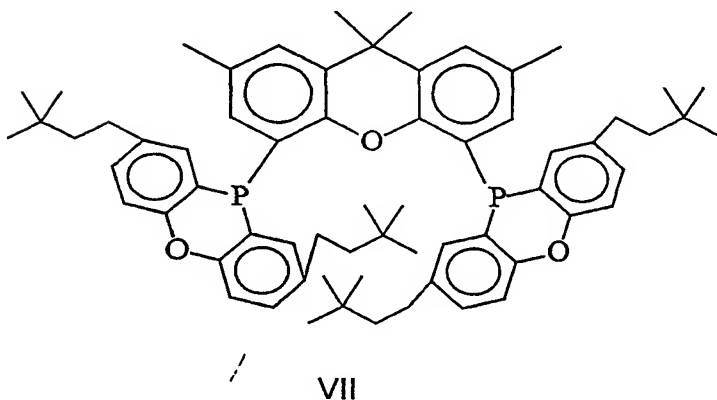
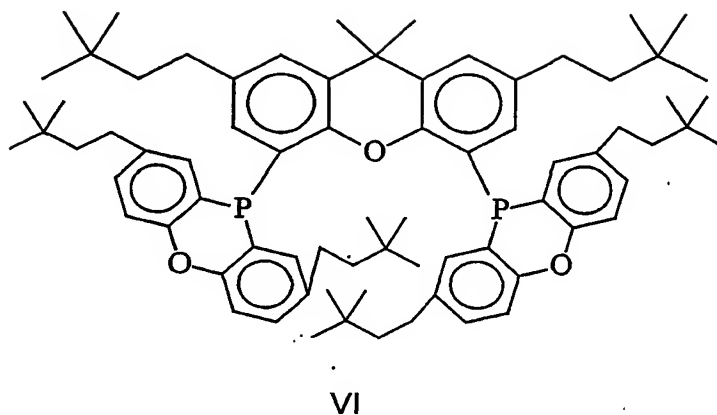
III



IV



V



- 5
- 10 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroformylierung in der ersten Reaktionsstufe bei Temperaturen von 50 bis 160°C und einer Rhodiumkonzentration von 1 bis 1000 Gew.-ppm, bezogen auf die homogene Reaktionsmischung, erfolgt und das molare Verhältnis von Rhodium zu Phosphor in der homogenen Reaktionsmischung 1 : 1 bis 1 : 1000 beträgt.
- 15

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck in der ersten Reaktionsstufe 1 bis 12 MPa, vorzugsweise 1 bis 7 MPa beträgt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in der ersten Reaktionsstufe 60 bis 150°C und insbesondere 75 bis 140°C beträgt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Rhodiums in der homogenen Reaktionsmischung 10 bis 700 Gew.-ppm und insbesondere 25 bis 500 Gew.-ppm beträgt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis von Rhodium zu Phosphor in der homogenen Reaktionsmischung 1 : 3 bis 1 : 500, vorzugsweise 1 : 50 bis 1 : 300, beträgt.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische Phosphor(III)-Verbindungen aliphatische, aromatische oder gemischt aliphatisch-aromatische Phosphine, Diphosphine oder Phosphite verwendet.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydroformylierungsreaktion in der zweiten Reaktionsstufe bei Temperaturen von 50 bis 160°C und einer Rhodiumkonzentration von 1 bis 1000 Gew.-ppm, bezogen auf das homogene Reaktionsgemisch, durchführt und das molare Verhältnis von Rhodium zu Phosphor im Reaktionsgemisch 1 : 1 bis 1 : 80 beträgt.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck in der zweiten Reaktionsstufe 1 bis 12 MPa, insbesondere 1 bis 5 MPa beträgt.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in der zweiten Reaktionsstufe 60 bis 150°C und insbesondere 75 bis 140°C beträgt.
- 5 15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Rhodiumkonzentration in der zweiten Reaktionsstufe 50 bis 500 Gew.-ppm und insbesondere 100 bis 300 Gew.-ppm, bezogen auf das homogene Reaktionsgemisch, beträgt.
- 10 16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Reaktionsstufe das molare Verhältnis von Rhodium zu Phosphor im Reaktionsgemisch 1: 1 bis 1 : 20 beträgt.
- 15 17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die erste und zweite Hydroformylierungsstufe in einem Lösungsmittel durchführt, wobei man als Lösungsmittel Paraffinöl, aromatische Kohlenwasserstoffe, Ether, Aldehyde, Ketone oder höher siedende Kondensationsprodukte von Aldehyden, insbesondere Trimere von Aldehyden, verwendet.
- 20 18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man als olefinisch ungesättigte Verbindungen olefinisch ungesättigte Verbindungen mit innenständigen Doppelbindungen oder Gemische enthaltend olefinisch ungesättigte Verbindungen mit innenständigen Doppelbindungen verwendet.
- 25 19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man olefinisch ungesättigte Verbindungen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen verwendet.
- 30 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die olefinisch ungesättigte Verbindung ein Gemisch, enthaltend Buten-1 und Buten-2, ist.

21. Verfahren zur Herstellung von Carbonsäuren aus olefinisch ungesättigten Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die olefinisch ungesättigte Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20 hydroformyliert, die erhaltenen Aldehydgemische aus den Hydroformylierungsstufen  
5 abtrennt und vereinigt und nachfolgend in an sich bekannter Weise zu Carbonsäuren oxidiert.

22. Verfahren zur Herstellung von Alkoholen aus olefinisch ungesättigten Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die olefinisch ungesättigte  
10 Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20 hydroformyliert, die erhaltenen Aldehydgemische aus den Hydroformylierungsstufen abtrennt und vereinigt und nachfolgend in an sich bekannter Weise zum Alkohol reduziert oder hydriert.

23. Verfahren zur Herstellung von Aminen aus olefinisch ungesättigten Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die olefinisch ungesättigte Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20 hydroformyliert, die erhaltenen Aldehydgemische aus den Hydroformylierungsstufen abtrennt und vereinigt und nachfolgend in Gegenwart eines Aminierungskatalysators und Wasserstoff mit Ammoniak, einem primären oder sekundären  
20 Amin auf an sich bekannte Weise aminiert.

24. Verfahren zur Herstellung von Gemischen isomerer Decylalkohole aus Buten-1 und Buten-2 enthaltenden Gemischen, dadurch gekennzeichnet,  
25 daß man das Buten-1 und Buten-2 enthaltende Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 hydroformyliert, die erhaltenen Aldehydgemische aus den Hydroformylierungsstufen abtrennt und vereinigt, die vereinigten Aldehydgemische unter Bildung eines Aldolgemischs kondensiert, das Aldolgemisch abtrennt und zu einem Gemisch isomerer Decylalkohole  
30 hydriert.

25. Verfahren zur Herstellung von Didecylphthalat aus Buten-1 und Buten-2 enthaltenden Gemischen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Buten-1 und Buten-2 enthaltende Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 hydroformyliert, die erhaltenen Aldehydgemische aus den  
5 Hydroformylierungsstufen abtrennt und vereinigt, die vereinigten Aldehydgemische unter Bildung eines Aldolgemischs kondensiert, das Aldolgemisch abtrennt und zu einem Gemisch isomerer Decylalkohole hydriert und das Gemisch isomerer Decylalkohole mit Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid verestert.

10

26. Verfahren zur Herstellung von Gemischen isomerer Dekancarbonsäuren aus Buten-1 und Buten-2 enthaltenden Gemischen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Buten-1 und Buten-2 enthaltende Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüchen 1 bis 17 hydroformyliert, die erhaltenen Aldehyd-  
15 gemische aus den Hydroformylierungsstufen abtrennt und vereinigt, die vereinigten Aldehydgemische unter Bildung eines Aldolgemischs kondensiert, das Aldolgemisch abtrennt, zu einem Gemisch isomerer Decanalen partiell hydriert und anschließend zu einem Gemisch isomerer Dekancarbonsäuren oxidiert.

20



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01379

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C45/50 C07C47/02 B01J31/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01J C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 198 38 742 A (CELANESE CHEM EUROPE GMBH) 2 March 2000 (2000-03-02) siehe Seite 6 Verbindung 2c	1
A	VEEN VAN DER L A ET AL: "HYDROFORMYLATION OF INTERNAL OLEFINS TO LINEAR ALDEHYDES WITH NOVEL RHODIUM CATALYSTS" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, vol. 38, no. 3, 1999, pages 336-338, XP000960496 ISSN: 0570-0833 the whole document	1
A	EP 0 805 138 A (HOECHST AG) 5 November 1997 (1997-11-05) the whole document	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2002

Date of mailing of the international search report

03/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goetz, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No  
PCT/EP 02/01379

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 188 246 A (UNION CARBIDE CORP) 23 July 1986 (1986-07-23) cited in the application the whole document -----	1
A	EP 0 646 563 A (HOECHST AG) 5 April 1995 (1995-04-05) the whole document -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. l. Application No

PCT/EP 02/01379

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19838742	A	02-03-2000	DE 19838742 A1	02-03-2000
			CN 1247193 A	15-03-2000
			EP 0982314 A2	01-03-2000
			JP 2000072787 A	07-03-2000
			NO 994112 A	28-02-2000
			US 2002065434 A1	30-05-2002
			US 6342605 B1	29-01-2002
			ZA 9905417 A	24-02-2000
EP 0805138	A	05-11-1997	DE 19617257 A1	06-11-1997
			AT 200073 T	15-04-2001
			AU 709597 B2	02-09-1999
			AU 1908297 A	06-11-1997
			CA 2203311 A1	30-10-1997
			CN 1168877 A	31-12-1997
			DE 59703215 D1	03-05-2001
			EP 0805138 A1	05-11-1997
			ES 2157030 T3	01-08-2001
			JP 2984231 B2	29-11-1999
			JP 10053551 A	24-02-1998
			PL 319622 A1	10-11-1997
			US 5808168 A	15-09-1998
			ZA 9703504 A	18-11-1997
EP 0188246	A	23-07-1986	US 4593127 A	03-06-1986
			AT 73752 T	15-04-1992
			AU 594034 B2	01-03-1990
			AU 5222986 A	17-07-1986
			CA 1258871 A1	29-08-1989
			CN 86101063 A ,B	20-08-1986
			CS 8600264 A2	13-10-1989
			DE 3684335 D1	23-04-1992
			DK 11486 A	12-07-1986
			EP 0188246 A2	23-07-1986
			ES 550785 D0	01-12-1986
			ES 8701710 A1	01-03-1987
			FI 860125 A ,B,	12-07-1986
			IN 166934 A1	11-08-1990
			JP 61218546 A	29-09-1986
			KR 9008107 B1	31-10-1990
			YU 2686 A1	29-02-1988
			ZA 8600222 A	27-08-1986
EP 0646563	A	05-04-1995	DE 4333324 A1	06-04-1995
			AU 7430494 A	13-04-1995
			BR 9403828 A	06-06-1995
			CA 2132674 A1	31-03-1995
			CN 1101358 A	12-04-1995
			DE 59407436 D1	21-01-1999
			DK 646563 T3	16-08-1999
			EP 0646563 A1	05-04-1995
			ES 2127323 T3	16-04-1999
			JP 2519399 B2	31-07-1996
			JP 7165642 A	27-06-1995
			PL 305158 A1	03-04-1995
			US 5463147 A	31-10-1995
			US 5462986 A	31-10-1995
			ZA 9407457 A	15-05-1995

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01379

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C07C45/50 C07C47/02 B01J31/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C07C B01J C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 198 38 742 A (CELANESE CHEM EUROPE GMBH) 2. März 2000 (2000-03-02) siehe Seite 6 Verbindung 2c	1
A	VEEN VAN DER L A ET AL: "HYDROFORMYLATION OF INTERNAL OLEFINS TO LINEAR ALDEHYDES WITH NOVEL RHODIUM CATALYSTS" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, Bd. 38, Nr. 3, 1999, Seiten 336-338, XP000960496 ISSN: 0570-0833 das ganze Dokument	1
A	EP 0 805 138 A (HOECHST AG) 5. November 1997 (1997-11-05) das ganze Dokument	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juni 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/07/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goetz, G

PCT/EP 02/01379

Seite 2 von 2

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01379

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19838742 A	02-03-2000	DE 19838742 A1	02-03-2000
		CN 1247193 A	15-03-2000
		EP 0982314 A2	01-03-2000
		JP 2000072787 A	07-03-2000
		NO 994112 A	28-02-2000
		US 2002065434 A1	30-05-2002
		US 6342605 B1	29-01-2002
		ZA 9905417 A	24-02-2000
EP 0805138 A	05-11-1997	DE 19617257 A1	06-11-1997
		AT 200073 T	15-04-2001
		AU 709597 B2	02-09-1999
		AU 1908297 A	06-11-1997
		CA 2203311 A1	30-10-1997
		CN 1168877 A	31-12-1997
		DE 59703215 D1	03-05-2001
		EP 0805138 A1	05-11-1997
		ES 2157030 T3	01-08-2001
		JP 2984231 B2	29-11-1999
		JP 10053551 A	24-02-1998
		PL 319622 A1	10-11-1997
		US 5808168 A	15-09-1998
		ZA 9703504 A	18-11-1997
EP 0188246 A	23-07-1986	US 4593127 A	03-06-1986
		AT 73752 T	15-04-1992
		AU 594034 B2	01-03-1990
		AU 5222986 A	17-07-1986
		CA 1258871 A1	29-08-1989
		CN 86101063 A , B	20-08-1986
		CS 8600264 A2	13-10-1989
		DE 3684335 D1	23-04-1992
		DK 11486 A	12-07-1986
		EP 0188246 A2	23-07-1986
		ES 550785 D0	01-12-1986
		ES 8701710 A1	01-03-1987
		FI 860125 A , B,	12-07-1986
		IN 166934 A1	11-08-1990
		JP 61218546 A	29-09-1986
		KR 9008107 B1	31-10-1990
		YU 2686 A1	29-02-1988
		ZA 8600222 A	27-08-1986
EP 0646563 A	05-04-1995	DE 4333324 A1	06-04-1995
		AU 7430494 A	13-04-1995
		BR 9403828 A	06-06-1995
		CA 2132674 A1	31-03-1995
		CN 1101358 A	12-04-1995
		DE 59407436 D1	21-01-1999
		DK 646563 T3	16-08-1999
		EP 0646563 A1	05-04-1995
		ES 2127323 T3	16-04-1999
		JP 2519399 B2	31-07-1996
		JP 7165642 A	27-06-1995
		PL 305158 A1	03-04-1995
		US 5463147 A	31-10-1995
		US 5462986 A	31-10-1995
		ZA 9407457 A	15-05-1995